

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-157026

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/34
B29C 65/40
B32B 15/08
C08G 73/10
C08L 79/08
// B29K 79:00
B29L 9:00

(21)Application number : 09-328459

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 28.11.1997

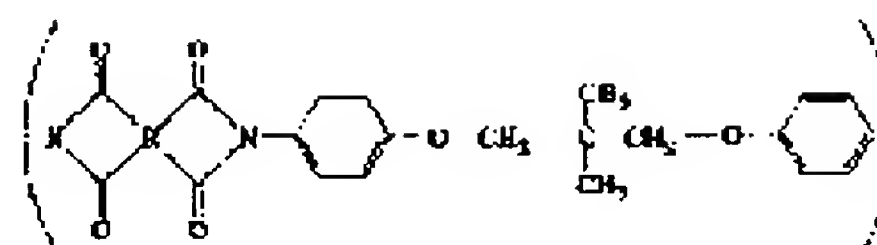
(72)Inventor : YAMAGUCHI HIROAKI
AOKI FUMIO
HIRANO SHUICHI

(54) LAMINATE AND MANUFACTURE THEREOF

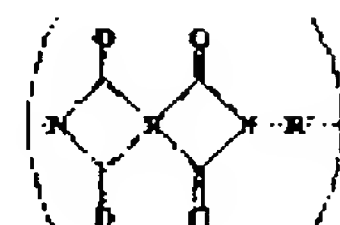
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a metal foil laminated body having a large adhesive strength through relatively low temperature press bonding by providing a polyimide layer consisting of an imide unit indicated by a specific structural formula on one surface or both surfaces of a specific base body polyimide layer.

SOLUTION: A polyimide (Y) layer consisting of an imide unit A indicated by formula I (in the formula, R, R' show a quadrivalent and bivalent aromatic group or an aliphatic group respectively) and formula II (in the formula, R, R' show a quadrivalent and bivalent aromatic group or an aliphatic group respectively) in which the imide unit A is 30-100 mol.% and the imide unit B is 70-0 mol.% is provided on one surface or both surfaces of base body polyimide (X) layer wherein a coefficient of thermal expansion at 50-200° C can create 1×10^{-5} - 2×10^{-5} cm/cm/° C as a single layer. In this manner, a metal foil laminated body can be obtained with a large adhesive strength by press bonding at a relatively low temperature.



I



II

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34
B 2 9 C 65/40		B 2 9 C 65/40
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08 R
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08 A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L （全 10 頁） 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願平9－328459	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号
(22)出願日	平成 9 年(1997)11月28日	(72)発明者	山口 裕章 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
		(72)発明者	青木 文雄 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
		(72)発明者	平野 修一 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内

(54)【発明の名称】 積層体およびその製法

(57)【要約】

【目的】 低熱線膨張係数のポリイミド基体と低温圧着が可能な熱融着性ポリイミドとの構成を有するポリイミド積層体、低熱線膨張係数のポリイミドフィルムと金属箔と熱融着性ポリイミドを介して強固に積層した金属箔積層体およびその製法を提供することである。

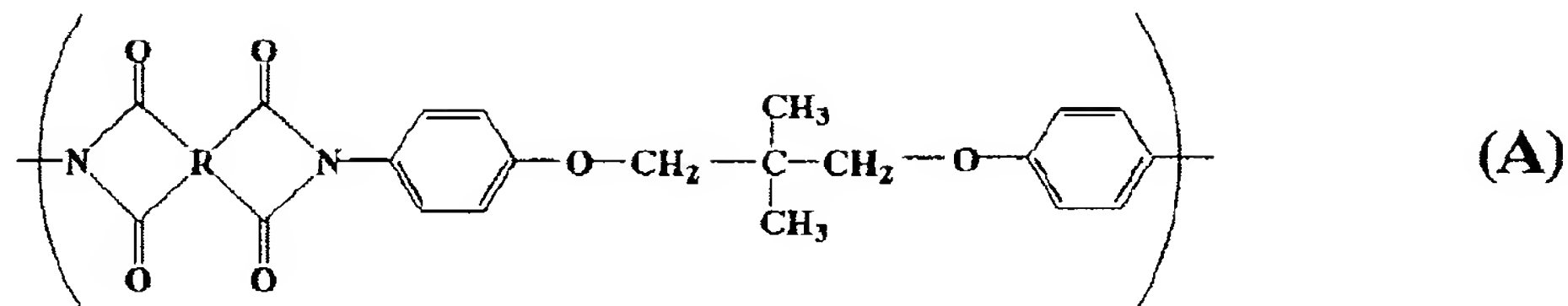
【構成】 低熱線膨張係数のポリイミド基体の片面または両面に、半硬化以前の状態でビス（3，4－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物などのテトラカルボン酸二無水物と1，3－ビス（4－アミノフェノキシ）－2，2－ジメチルプロパンとから得られるポリイミドあるいはポリアミックの溶液を積層、イミド化、乾燥して多層ポリイミドフィルムを得る、また金属箔とのホットメルト法により金属箔積層体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単一の層として 5 0 - 2 0 0 ℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-4} \text{ cm/cm/℃}$ を発現

できる基体ポリイミド (X) 層の片面または両面に、下記のイミド単位 (A) および (B) からなり、

【化 1】



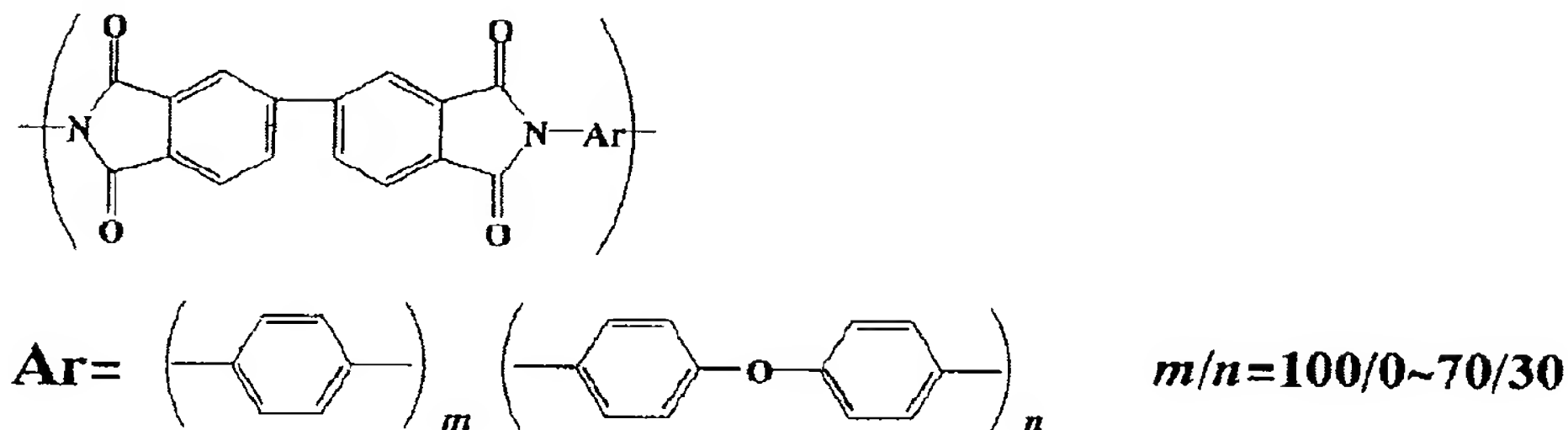
〔式 (A) および (B) において、R、R' はそれぞれ 4 価および 2 価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

(A) が 3 0 - 1 0 0 モル%、(B) が 7 0 - 0 モル%であるポリイミド (Y) 層を有する複合ポリイミドフィ

ルムであるポリイミド積層体。

【請求項 2】 基体ポリイミド (X) 層が下記のイミド単位

【化 2】



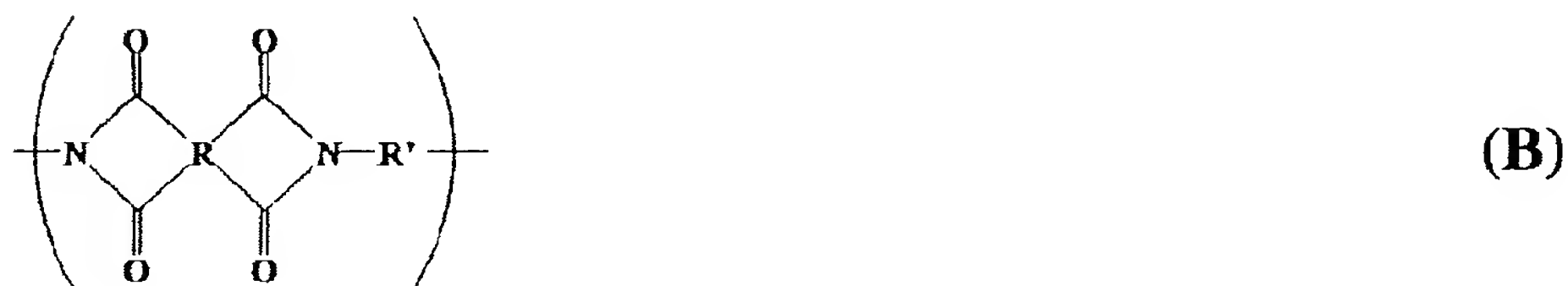
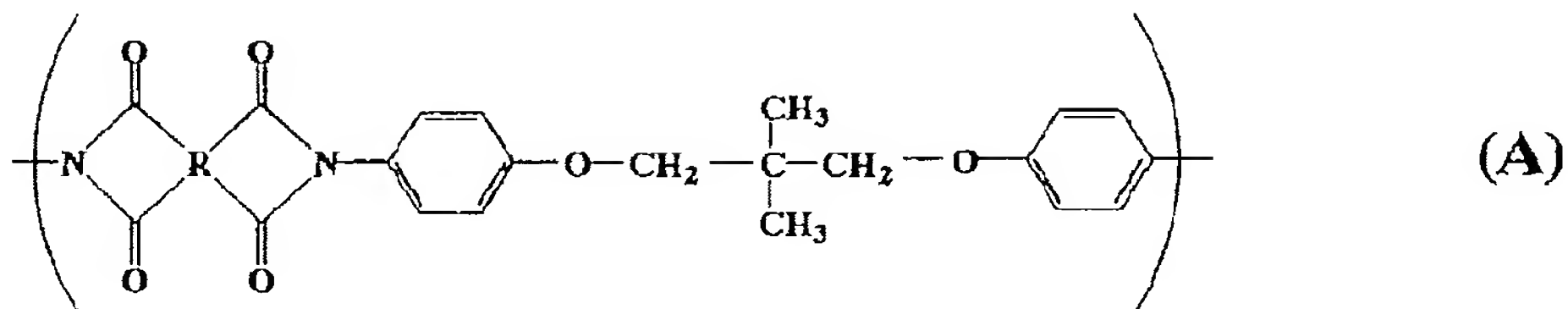
を有する請求項 1 記載のポリイミド積層体

【請求項 3】 単一の層として 5 0 - 2 0 0 ℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-4} \text{ cm/cm/℃}$ を発現

できる基体ポリイミド (X) 層が半硬化以前の状態で、

その片面または両面に、下記のイミド単位 (A) および (B) からなり、

【化 3】



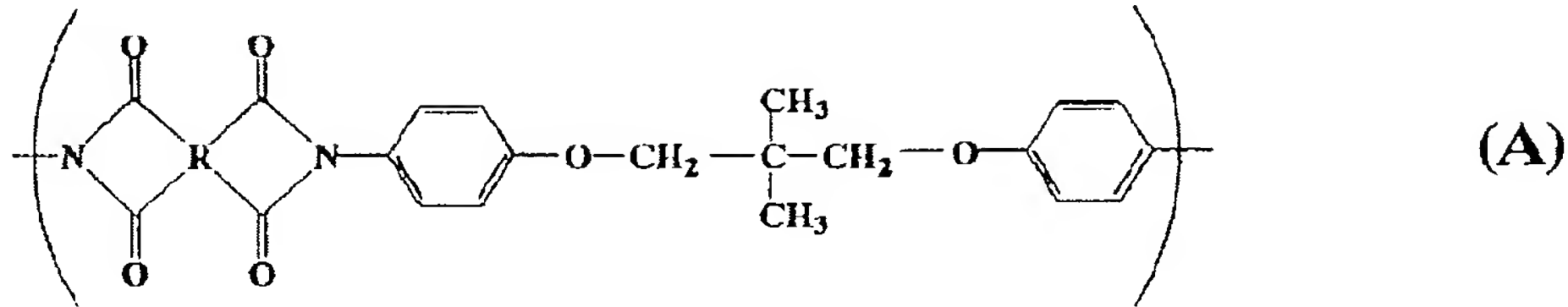
〔式 (A) および (B) において、R、R' はそれぞれ 4 価および 2 価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

(A) が 3 0 - 1 0 0 モル%、(B) が 7 0 - 0 モル%

であるポリイミド (Y) 層を与えるポリアミック酸あるいはポリイミドの溶液を積層した後、ポリイミド (Y) のガラス転移温度以上で劣化温度以下の温度まで加熱し

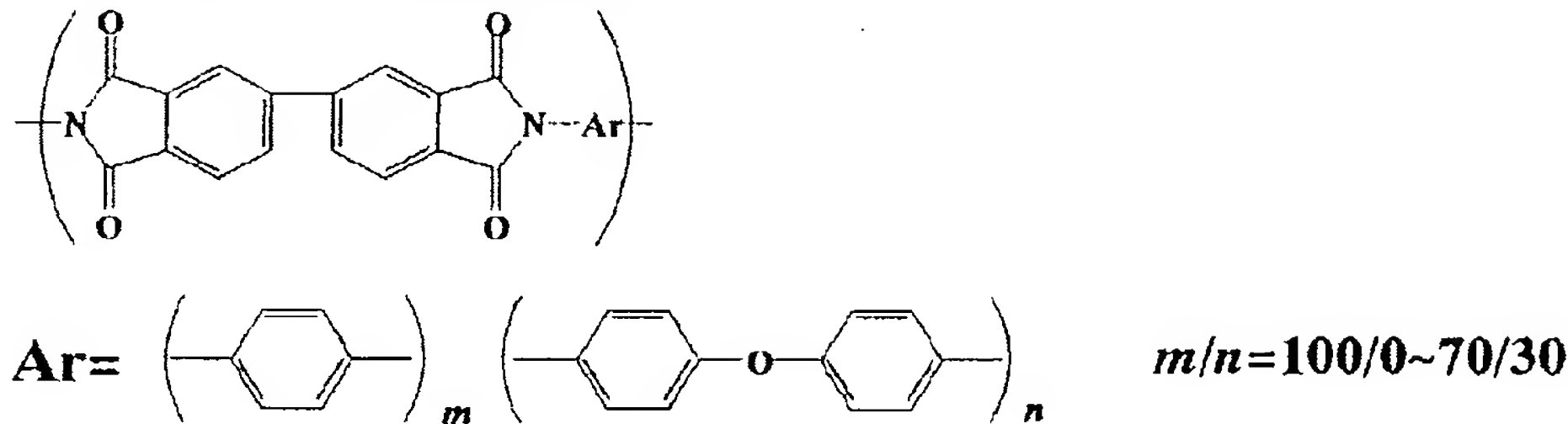
て、乾燥およびイミド化して複合ポリイミドフィルムを得ることを特徴とするポリイミド積層体の製法

【請求項4】 単一の層として50〜200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ cm/cm/℃を発現



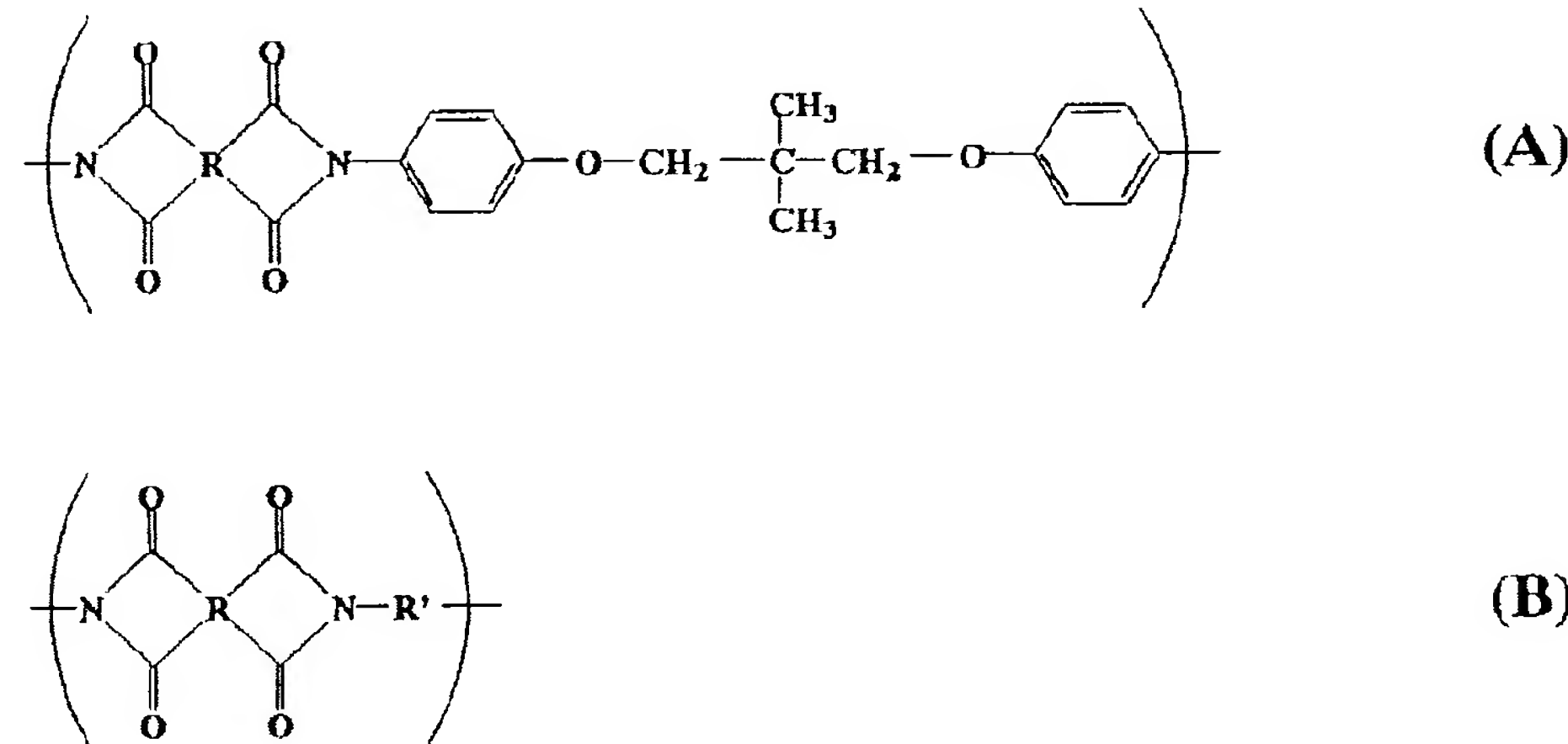
〔式（A）および（B）において、R、R′はそれぞれ4価および2価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

（A）が30〜100モル%、（B）が70〜0モル%であるポリイミド（Y）層を有するポリイミド積層体に、前記ポリイミド（Y）層を介して金属箔が積層され



を有する請求項3記載の金属箔積層体。

【請求項6】 単一の層として50〜200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ cm/cm/℃を発現



〔式（A）および（B）において、R、R′はそれぞれ4価および2価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

できる基体ポリイミド（X）層の片面または両面に、下記のイミド単位（A）および（B）からなり、

【化4】

ていることを特徴とする金属箔積層体。

【請求項5】 基体ポリイミド（X）層が下記のイミド単位

【化5】

できる基体ポリイミド（X）層の片面または両面に、下記のイミド単位（A）および（B）からなり、

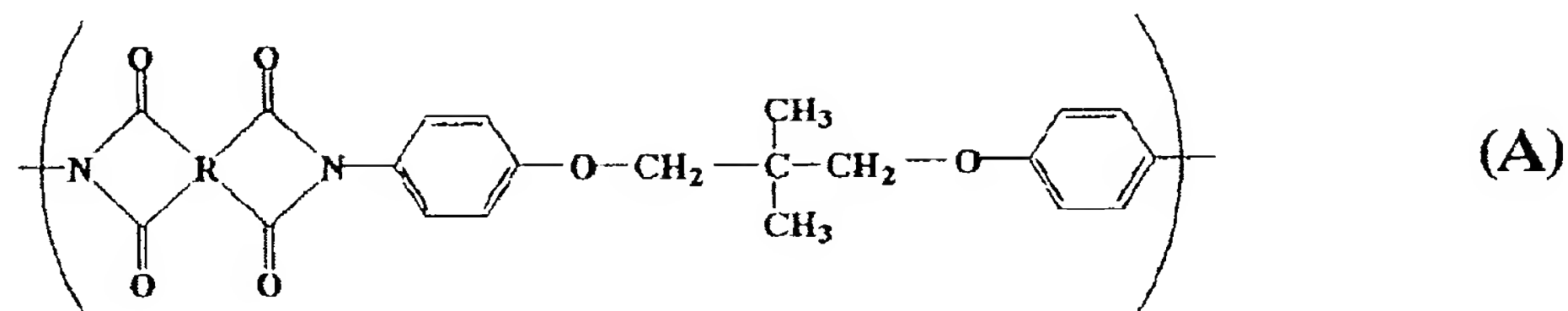
【化6】

（A）が30〜100モル%、（B）が70〜0モル%であるポリイミド（Y）層を有するポリイミド積層体

に、前記ポリイミド（Y）層を介して金属箔をホットメルト法により張り合わせることを特徴とする金属箔積層体の製法。

【請求項 7】 ポリイミド積層体が、基体ポリイミド（X）層が半硬化以前の状態で、その片面または両面にポリイミド（Y）を与えるポリアミック酸あるいはポリイミドの溶液を積層した後、ポリイミド（Y）のガラス転移温度以上で劣化温度以下の温度まで加熱して、乾燥およびイミド化して得られるものである請求項 6 記載の金属箔積層体の製法。

【請求項 8】 ポリイミド積層体と金属箔との積層が、ポリイミド積層体のポリイミド（Y）面に金属箔を重ね合わせ、230-280℃の温度、0.1-100kg



【式（A）および（B）において、R、R' はそれぞれ 4 価および 2 価の芳香族基または脂肪族基を表す。】

（A）が 30-100 モル%、（B）が 70-0 モル%であるポリイミド（Y）層を介して金属箔とポリイミドとを積層してなる積層体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、積層体およびその製法に関するものであり、特に低熱線膨張性のポリイミド層に金属箔が特定のポリイミド層を介して強固に接着した金属箔積層体、それに使用できるポリイミド積層体およびその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として芳香族ポリイミドは広く使用されている。芳香族ポリイミドをフレキシブルプリント板（FPC）やテープ・オートメィティッド・ボンディング（TAB）などの基板材料として使用するためには、エポキシ樹脂などの接着剤を用いて銅箔を張り合わせる方法が採用されている。

【0003】 芳香族ポリイミドは耐熱性、機械的強度、電気的特性などが優れているが、接着剤の耐熱性等が劣るため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘さ

れている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にポリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性のポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材も開発されている。

【請求項 9】 ポリイミド積層体の基体ポリイミド（X）層の厚さが 10-150 μm であって、全体の厚さの 50% 以上であり、ポリイミド（Y）層の厚さが 2-10 μm である請求項 6 記載の金属箔積層体の製法。

【請求項 10】 金属層とポリイミドとの接合部を有する積層体において、単一の層として 50-200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ cm/cm/℃を発現できる基体ポリイミド（X）層を有し、下記のイミド単位（A）および（B）からなり、

【化 7】

れている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にポリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性のポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材も開発されている。

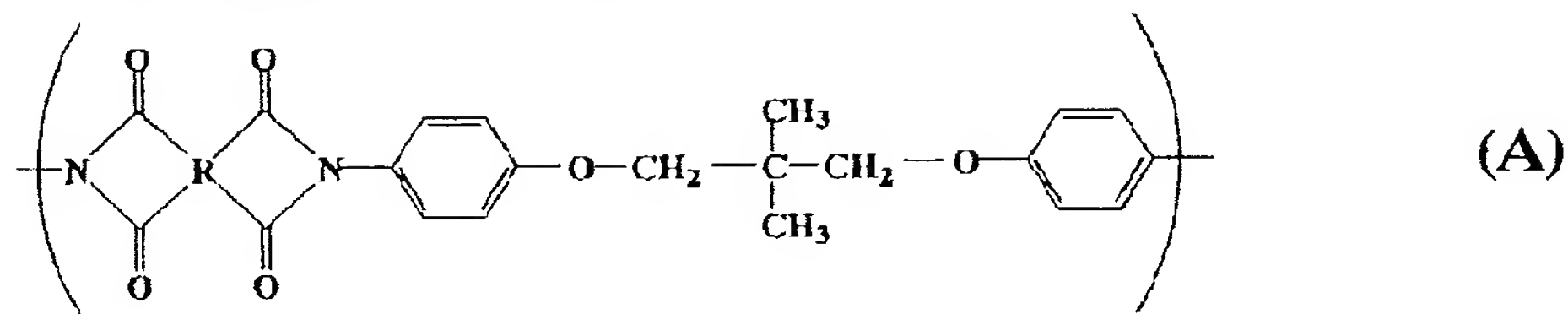
【0004】 また、ポリイミドフィルムと金属箔との間にポリイミド接着剤をサンドイッチ状に接合させたポリイミドラミネートおよびその製法が知られている（米国特許第 4543295 号）。しかし、このポリイミドラミネートおよびその製法は、ポリイミドフィルムと金属箔との剥離強度が小さいという問題がある。

【0005】 さらに、多層の芳香族ポリイミドフィルムと金属箔とを熱圧着する方法が知られている（特開平 4-33847 号、特開平 4-33848 号）。しかし、この方法では熱圧着に比較的高温、高圧を必要とする。特に、ポリイミド積層体と金属箔とをロールを使用して連続的に積層する場合には、強固な接着のためには 300℃以上の加熱温度を必要とするので、ロール（ゴムロールが一般的に使用される。）の耐久性の点から実用的とはいえない。つまり、従来公知の多層芳香族ポリイミドフィルムを使用したのでは、金属箔とポリイミドフィルムとの積層をロールを使用して実用的（生産性：長時間運転可能性）なレベルで連続的に行うことは困難

であった

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、低熱線膨張性の基体ポリイミドフィルムと強固に接合可能でしかも金属箔とも強固に接合し、金属箔とポリイミドフィルムとの積層をロールを使用して連続的に行うことができ、しかも金属箔積層体がポリイミドを使用することによる耐熱性を維持するという相反する機能を発揮するポリイミド積層体、金属箔積層体およびその製法を提供することである。この発明者らは、前記課題について鋭意検討した結果、特定の熱融着性ポリイミドを使用



【式 (A) および (B) において、R、R' はそれぞれ 4 価および 2 価の芳香族基または脂肪族基を表す。】

(A) が 30-100 モル%、(B) が 70-100 モル% であるポリイミド (Y) 層を有する複合ポリイミドフィルムであるポリイミド積層体に関する。

【0008】また、この発明は、単一の層として 50-200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ を発現できる基体ポリイミド (X) 層が半硬化以前の状態で、その片面または両面に、前記のポリイミド (Y) 層を与えるポリアミック酸あるいはポリイミドの溶液を積層した後、ポリイミド (Y) のガラス転移温度以上で劣化温度以下の温度まで加熱して、乾燥およびイミド化して複合ポリイミドフィルムを得ることを特徴とするポリイミド積層体の製法に関する。

【0009】また、この発明は、単一の層として 50-200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ を発現できる基体ポリイミド (X) 層の片面または両面に、前記のポリイミド (Y) 層を有するポリイミド積層体に、前記ポリイミド (Y) 層を有するポリイミド積層体に、前記ポリイミド (Y) 層を介して金属箔が積層されていることを特徴とする金属箔積層体に関する。

【0010】また、この発明は、前記基体ポリイミド (X) 層の片面または両面に、前記のポリイミド (Y) 層を有するポリイミド積層体に、前記ポリイミド (Y)

することによって、230-280℃という低温積層が可能であり、しかも得られる金属箔積層体の半田耐熱性が良好であることを見だし、この発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、単一の層として 50-200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ を発現できる基体ポリイミド (X) 層の片面または両面に、下記のイミド単位 (A) および (B) からなり、

【化 8】

層を介して金属箔をホットメルト法により張り合わせることを特徴とする金属箔積層体の製法に関する。

【0011】また、この発明は、金属層とポリイミドとの接合部を有する積層体において、単一の層として 50-200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ を発現できる基体ポリイミド (X) 層を有し、前記のポリイミド (Y) 層を介して金属箔とポリイミドとを積層してなる積層体の製法に関する。

【0012】この発明における基体ポリイミド (X) としては、単一の層として 50-200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ を発現できるポリイミドであれば制限はなく、例えば、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下単に s-BPDA と略記することもある。）とパラフェニレンジアミン（以下単に PPD と略記することもある。）、あるいはピロメリット酸二無水物と 3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン、またはパラフェニレンジアミンと 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下単に DAD E と略記することもある。）とから製造されるポリイミドが好適に使用される。共重合体の場合、PPD/DAD E（モル比）は 100/0-15/85 であることが好ましい。基体ポリイミド (X) の合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であれば単独重合、ランダム重

合、ブロック重合、あるいはあらかじめ２種類のポリアミック酸を合成しておき両ポリアミック酸溶液を混合後反応条件下で混合する、いずれの方法によっても達成される。この発明において基体ポリイミド（X）として、単一の層における 50 - 200℃での熱膨張係数が $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ を発現できるポリイミドを使用することによって、最終的に得られる金属箔積層体をエッチング処理、半田処理しても大きな剥離強度を保持することができ、良好な寸法精度を保持することができ、電子分野等において好適である。

【0013】前記各成分を使用し、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の略等モル量を、有機溶媒中で反応させてポリアミック酸の溶液（均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい）とし、該ポリアミック酸の溶液からフィルム化・イミド化・乾燥することによって製造することができる。前記ポリイミド（X）の物性を損なわない種類と量の他の芳香族テトラカルボン酸二無水物、例えばビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物（オキシジフタル酸二無水物）等、芳香族ジアミン、例えば4，4'-ジアミノジフェニルメタン等を使用してもよい。

【0014】この発明におけるポリイミド（Y）としては、1，3-ビス（4-アミノフェノキシ）-2，2-ジメチルプロパン（以下、単にDANPGと略記することもある）と、ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物（以下、単にODPAと略記することもある）あるいは2，3，3'，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下単に、a-BPDAと略記することもある）、またはODPA/a-BPDAとの混合酸二無水物と、場合により他のテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成分とを使用し、製造した熱融着性のポリイミドを好適に使用することができる。

【0015】前記のポリイミド（Y）は、前記の酸成分およびジアミン成分、さらに場合により他のテトラカルボン酸二無水物および他のジアミンとを、有機溶媒中、約100℃以下、特に20 - 60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用し、そのドープ液の薄膜を形成し、その薄膜から溶媒を蒸発させ除去すると共にポリアミック酸をイミド環化することにより製造することができる。

【0016】また、前述のようにして製造したポリアミック酸の溶液を150 - 250℃に加熱するか、またはイミド化剤を添加して150℃以下、特に15 - 50℃の温度で反応させて、イミド環化した後溶媒を蒸発させる、もしくは貧溶媒中に析出させて粉末とした後、該粉末を有機溶液に溶解してフィルム化・乾燥するいずれの方法によってもポリイミド（Y）を製造することができる。

【0017】この発明でポリイミド（Y）に使用するこ

とができるテトラカルボン酸二無水物としては、ODPA、a-BPDAの単独使用あるいは併用が最も好ましいが、その20モル%以下、好ましくは10モル%以下が他の芳香族テトラカルボン酸二無水物で置換されていてもよい。例えば、ピロメリット酸二無水物、3，3'，4，4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，2-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物あるいは2，3，6，7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物など、好適には3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物によって置き換えられてもよい。

【0018】この発明でポリイミド（Y）に使用することができるジアミンとしては、前記のDANPGは全ジアミン成分中30モル%以上であることが必要であり、70モル%未満の範囲で好ましくは1，3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼンを使用することができる。この併用によって、DANPG単独使用の場合と比較してポリイミド（Y）の熱分解温度などの耐熱性を向上させることができる。その他のジアミンは20モル%以下、特に、10モル%以下が他のジアミンで置換されていてもよい。例えば、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、2，2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、1，4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4，4'-ビス（4-アミノフェニル）ジフェニルエーテル、4，4'-ビス（4-アミノフェニル）ジフェニルスルホン、4，4'-ビス（4-アミノフェニル）ジフェニルスルフィド、4，4'-ビス（4-アミノフェニル）ジフェニルメタン、4，4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、4，4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4，4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルスルフィド、4，4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルメタン、2，2-ビス〔4-（アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1，4-ジアミノブタン、1，6-ジアミノヘキサン、1，8-ジアミノオクタン、1，10-ジアミノデカン、1，12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、キシレンジアミンなどのジアミンによって置き換えられてもよい。複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミンの使用割合は全ジアミンに対して20モル%以下、特に10モル%以下であることが好ましい。また、脂肪族ジアミンの使用割合は全ジアミンに対して20モル%以下であることが好ましい。この割合を越すとポリイミド（Y）の耐熱性が低下する。

【0019】この発明におけるポリイミド（Y）を得るためには、前記の有機溶媒中、ジアミン（アミノ基のモル数として）の使用量が酸無水物の全モル数（テトラ酸二無水物とジカルボン酸無水物の酸無水物基としての総モルとして）に対する比として、好ましくは0.92～1.0、特に0.98～1.0、そのなかでも特に0.99～1.0であり、ジカルボン酸無水物の使用量がテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基モル量に対する比として、好ましくは0.05以下、特に0.0001～0.02であるような割合の各成分を反応させることが好ましい。

【0020】また、この発明においてポリイミド（Y）のアミン末端を封止するか、酸末端とすることが好ましく、アミン末端を酸で封止するためのジカルボン酸無水物としては、無水フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびその置換体、無水コハク酸およびその置換体などが挙げられる。特に、無水フタル酸が好適に挙げられる。また、前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物の加水分解物であるテトラ酸も好適に使用できる。

【0021】この発明においてポリイミド（Y）を製造する際に、前記のジアミンおよびジカルボン酸無水物の使用割合が前記の範囲外であると、得られるポリアミック酸、従ってポリイミド（Y）の分子量が小さく、フィルムの強度および剥離強度の低下をもたらす。また、特にジアミン成分過剰の条件（末端封止しない場合）では、ポリアミック酸のイミド化あるいは溶媒の除去の際に劣化などを生じ、フィルムの物性低下および剥離強度の低下をもたらす。このポリイミド（Y）の加熱時のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分（ポリマー）濃度に対して0.01～1%の範囲で添加することができる。

【0022】前記のイミド化促進の目的で、原料溶液中に塩基性有機化合物を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、トリエチルアミン等をポリアミック酸重合時に固形分濃度に対して0.1～10重量%の割合で使用することができる。これらは比較的低温でポリイミドフィルムを形成するため、イミド化不良（十分なイミド化が得られないことを意味する）を避けるために使用される。

【0023】また、熱圧着強度の安定化の目的で、ポリイミド（Y）原料ドープに有機アルミニウム化合物または無機アルミニウム化合物を添加することができる。例えば、水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナート等をポリアミック酸重合時に固形分濃度に対してアルミニウム金属として1～1000ppmの割合で添加することができる。

【0024】前記のポリアミック酸製造に使用する有機

溶媒は、ポリイミド（X）およびポリイミド（Y）のいずれに対しても、N-メチルー2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタムなどが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】この発明のポリイミド積層体の製造においては、例えば、先ず上記のようにして基体ポリイミド（X）のポリアミック酸溶液（透明粘調な溶液）を調製し、これをガラス板、ステンレス鏡面、ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100～200℃で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とする。200℃を越えた高い温度で流延フィルムを処理すると、多層ポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す。この発明において、半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および／または化学イミド化によって一部ゲル化した自己支持性の状態にあるか、またはその直前の段階で自己支持性を有する状態を意味する。

【0026】この発明において、好適には基体ポリイミド（X）を与えるポリアミック酸の溶液と、ポリイミド（Y）を与えるポリアミック酸の溶液あるいはポリイミドの溶液とから、例えば特開平4-33847号公報に記載の共押出法によって2層あるいは3層に積層した後、乾燥およびイミド化して多層ポリイミドフィルムを得ることができる。この発明においてポリイミド（X）の半硬化以前の状態で、該層の片面または両面に、ポリイミド（Y）を与えるポリアミック酸の溶液あるいはポリイミド溶液を積層して多層フィルム状物を形成し、ポリイミド（Y）のガラス転移温度（T_g）以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には400℃以下の温度、特に好適には270～370℃の温度（表面温度計で測定した表面温度）まで加熱して（好適にはこの温度で1～60分間加熱して）イミド化、乾燥して多層ポリイミドフィルムを製造することができる。

【0027】この発明の金属箔積層体は、ホットメルト法により、多層ポリイミドフィルムのポリイミド（Y）層の片面あるいは両面に、金属箔を重ね合わせ、好適には230～280℃の温度、1～100kgf/cm²の圧力、1秒～60分間加熱・加圧して製造することができる。また、この発明の金属箔積層体は、前記の条件で多層ポリイミドフィルムと金属箔とを熱ロール（通常、少なくとも一部がゴム製ロールであることが好ましい）を使用する連続的なホットメルト法により製造することもできる。

【0028】この発明において、基体ポリイミド（X）のフィルム（層）の厚さは10～150μmであることが好ましい。10μm未満では作成した多層ポリイミドフィルムの機械的強度、寸法安定性に問題が生じる。また150μmより厚くなると溶媒の除去、イミド化に難

点が生じる。また、この発明において、柔軟なポリイミド(Y)層の厚さは $0.5-25\mu\text{m}$ 、特に $2-10\mu\text{m}$ が好ましい。下限未満では接着性能が低下し、上限を超えても使用可能であるがとくに効果はなく、むしろ金属箔積層体の耐熱性が低下する。基体ポリイミド(X)のフィルム(層)の厚さは全体の多層フィルムの50%以上、特に60%以上であることが好ましい。この割合より小さいと作成した多層フィルムの機械的強度、寸法安定性などの問題が発生する。

【0029】この発明において使用する金属箔としては単一金属あるいは合金、例えば、銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、ステンレス、シリコン金属の箔、メッキ層など各種金属箔、メッキ層が挙げられるが、好適には圧延銅、電解銅などがあげられる。金属箔の厚さは特に制限はないが、 $0.1\mu\text{m}-10\text{mm}$ 、特に $10-60\mu\text{m}$ が好ましい。

【0030】この発明においては、ポリイミド(X)とポリイミド(Y)との特定の組合せを選択することによって、比較的低温での圧着によって接着強度の大きい金属箔積層体を得ることができ、しかも、金属箔積層体が半田耐熱性によって評価される優れた耐熱性を示すのである。また、この発明によれば、比較的低温でキュアを行うことができるため、ポリイミド(Y)の劣化を来すことなく、多層ポリイミドフィルムのイミド化、乾燥を完了させることができ、優れた性能を有するポリイミド積層体を得ることができる。従って、これらは電子部品材料あるいは電気材料分野に好適に使用することができる。

【0031】

【実施例】以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。熱膨張係数は昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて測定した。

【0032】基体ポリイミド(X)製造用ドープの合成例

攪拌機、窒素導入管および還流管を備えた 300ml ガラス製反応容器に、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 183g を加え、攪拌および窒素流通下、パラフェニレンジアミン(PPD) 10.81g (0.1000 モル)を添加し、 50°C に保温し完全に溶解させた。この溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA) 29.229g (0.09935)を発熱に注意しながら徐々に添加し、添加終了後 50°C を保ったまま5時間反応を続けた。その後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2水和物(s-BPTA) 0.2381g

(0.00065 モル)を溶解させた。得られたポリアミク酸溶液は褐色粘調液体であり、 25°C における溶液粘度は約 1500 ポイズであった。この溶液(ドープ)をXと称する。このドープから別途製造したポリイミドフィルムの単一の層($25\mu\text{m}$)として $50-20$

0°C での熱膨張係数は $1.7\times 10^{-6}\text{cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$ であった。

【0033】ポリイミド(Y)製造用ドープの合成-1
攪拌機、温度計、窒素導入管および還流管付分留管を備えた 500ml のガラス製反応容器に、DMAc 239g を加え、攪拌および窒素流通下、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2,2-ジメチルプロパン(DANPG) 28.644g (0.1000 モル)、2-メチルイミダゾール(2MZ) 1.78g および水酸化アルミニウム 0.6mg を加え、 30°C に保温し溶解させた。この溶液にビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(ODPA) 30.90g (0.09960 モル)を発熱に注意しながら徐々に添加し、添加終了後 30°C を保ったまま5時間反応を続けた。この後s-BPTA 0.330g (0.0009 モル)を溶解させた。この段階でのジアミンと酸成分との比は $1:1.005$ (モル比)である。得られたポリアミク酸溶液は、褐色粘調液体であり、 25°C における溶液粘度は約 1500 ポイズであった。この溶液をY-1と称する。

【0034】ポリイミド(Y)製造用ドープの合成-2
DMAc 239g をDMAc 232g に、2MZ 1.78g を2MZ 1.74g に、ODPA 30.90g (0.09960 モル)をa-BPDA 29.38g (0.09985 モル)に、s-BPTA 0.330g (0.0009 モル)をs-BPTA 0.238g (0.00065 モル)に変更した他は上記合成-1と同様に実施した。得られたポリアミク酸溶液は褐色粘調液体であり、 25°C における溶液粘度は約 1500 ポイズであった。この溶液をY-2と称する。

【0035】接着ポリイミド(Y)製造用ドープの合成-3

DMAc 239g をDMAc 240g に、DANPG 28.64g (0.10000 モル)をDANPG 14.32g (0.050000 モル)および1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R) 14.61g (0.05000 モル)に、ODPA 30.90g (0.09960 モル)をODPA 30.88g (0.09955 モル)に、s-BPTA 0.330g (0.0009 モル)をs-BPTA 0.348g (0.00095 モル)に変更した他は上記合成-1と同様に実施した。得られたポリアミク酸溶液は、 25°C における溶液粘度は約 1500 ポイズであった。この溶液をY-3と称する。

【0036】実施例1

ガラス板上にアプリケーションナーを用いてドープXを塗布し、 120°C にて15分間乾燥してフィルムを得た。この被膜上にさらにアプリケーションナーを用いてドープY-1を塗布し、 120°C にて15分間乾燥した。この2層被膜を一旦冷却し、ガラス面から剥離し、ステンレス製の

金枠に固定し、200℃で5分、250℃で5分、350℃で3分の熱処理を行い、X/Y-1の2層ポリイミドフィルム（25μm/7μm、全厚み32μm）を得た。240℃に保った熱プレスを用い、三井金属鉱業社製の電解銅箔〔3EC-3〕（厚み35μm）を上記2層ポリイミドフィルムのポリイミド（Y-1）側で重ね合わせ、5分間予熱後、30kgf/cm²の圧力で1分間プレスを行い、銅箔積層板を得た。得られた積層板はほとんど反りが見られなかった。この積層板について未処理の90°剥離強度、銅を1mmごとのラインアンドスペースにエッチングした後の90°剥離強度、280℃の半田に1分間浸漬した後（半田処理）の外観および90°剥離強度の各項目について評価した。評価

結果を表1に示す。剥離はすべて銅とポリイミドとの界面で生じていた。

【0037】実施例2～3

表1に示した基体ポリイミド（X）用ドーブおよびポリイミド（Y）用ドーブの組合せで、実施例1と同様に2層ポリイミドフィルムを製造し、これらの各フィルムについて表1に示した温度にて電解銅箔と張り合わせたところ、いずれも反りはほとんど見られなかった。各評価項目についての評価結果をまとめて表1に示す。剥離はすべて銅とポリイミドとの界面で生じていた。

【0038】

【表1】

実施例	ポリイミドの種類		90°剥離強度 (kgf/cm)			半田処理後の外観	圧着温度 (℃)
	ガラス転移温度 (℃)		未処理	エッチング処理	半田処理		
1	X	Y-1	1.4	1.4	1.4	良好	240
	(a)	(219)					
2	X	Y-2	1.3	1.3	1.3	良好	270
	(a)	(248)					
3	X	Y-3	1.5	1.5	1.5	良好	250
	(a)	(220)					

a：室温～350℃の間で観測されなかった。

【0039】比較例1

ポリイミドフィルム（宇部興産製、ユービレックスS、25μm）にアプリケーションを用いてドーブY-1を塗布し、120℃で15分、200℃で5分、350℃で3分熱処理した。この膜厚は7μmであり、2層ポリイミドの全厚みは32μmであった。このフィルムについて、実施例1と同様に電解銅箔と張り合わせた。得られた金属箔積層体は、未処理の90°剥離強度が0.5kgf/cmで、実用的なレベルの剥離強度がなかった。また剥離はポリイミドフィルム（ユービレックスS）とポリイミド（Y）との界面で生じていた。

【0040】実施例4

基体ポリイミド（X）製造用ドーブの合成例3に準じて、s-BPDA/PPDをDMAc中で重合し、ポリマー濃度18重量%、溶液粘度1500ポイズのポリアミック酸溶液を調製した。ポリイミド（Y）製造用ドーブの合成例1に準じて、ODPA/DANPG/TPE R（100/50/50）をDMAc中で重合し、ポリマー濃度20重量%、溶液粘度1500ポイズのポリアミック酸溶液を調製した。このドーブに剥離剤としてセ

パール365（中京油脂社製）をポリマー重量の0.25%溶解した。

【0041】特開平4-33847号公報に記載の方法で、前記ポリアミック酸溶液を3層押出ダイスを使用して平滑な金属製支持体上に流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルムを形成した。この固化フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で180℃から350℃まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行い長尺状3層押出フィルムを製造した。このポリイミド積層体の厚み構成は4.0/17.0/4.0μmである。次いで、特開平4-33847号公報に記載の方法で、このフィルムの両面に電解銅箔3EC-VLP（三井金属鉱業社製、厚み18μm）を熱ロール温度270℃、ロール圧力24kg/cm、ラミネート速度1m/分の条件で熱ラミネートし、長尺状金属箔積層体を得た。反りは見られなかった。この金属箔積層体の評価結果は、未処理の90°剥離強度が流延時の空気面側および金属製支持体側のいずれでも1.3kgf/cm、エッチング処理後および半田処理後も同じ90°剥離強度を示した。剥離はすべて銅とポリイミドとの界面で生じ

ていた。また、この金属箔積層体の銅箔を全面エッチングして取り除いた後の、エッチング前の寸法に対する変化率はMD方向で+0.04%、TD方向で-0.03%であり、寸法安定性に優れるものであった。

【0042】

【発明の効果】この発明によれば、比較的低温での圧着によって接着強度の大きい金属箔積層体を得ることがで

き、しかも、金属箔積層体が半田耐熱性によって評価される優れた耐熱性を示すのである。

【0043】また、この発明によれば、比較的低温でキュアを行うことができるため、ポリイミド（Y）の劣化を来すことなく、多層ポリイミドフィルムのイミド化、乾燥を完了させることができ、優れた性能を有するポリイミド積層体を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I
// B 2 9 K	79:00	
B 2 9 L	9:00	